

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年8月25日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/078184 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D06N 3/00, D01F 8/14,  
D02G 3/26, D03D 15/00, 15/08, D04H 1/54, D06C 11/00,  
D06M 15/564, 13/08, 23/00 // 101:32

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002521

(22) 国際出願日: 2005年2月10日 (10.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-036259 2004年2月13日 (13.02.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堀口智之 (HORIGUCHI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県

大津市園山2丁目15番B3-32 Shiga (JP). 望月克彦 (MOCHIZUKI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4110033 静岡県三島市文教町2丁目12-3 東レ錨坂アパート D73 Shizuoka (JP). 唐沢明 (KARASAWA, Akira) [JP/JP]; 〒5340016 大阪府大阪市都島区友渕町1-5-7-506 Osaka (JP).

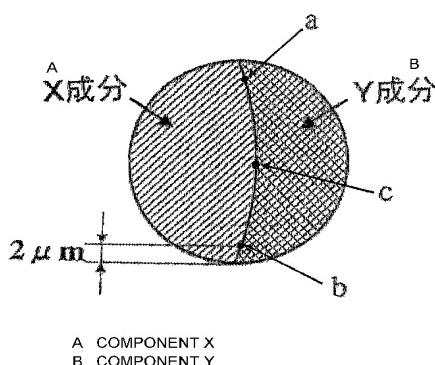
(74) 代理人: 小川信一, 外 (OGAWA, Shin-ichi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目6番4号虎ノ門11森ビル 小川・野口・斎下特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: LEATHER-LIKE SHEETING AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 皮革様シート状物およびその製造方法



(57) Abstract: A leather-like sheeting excellent in stretch properties which is made of a woven or knitted fabric united by entanglement with ultrafine-denier fibers having a fineness of 0.0001 to 0.5 dtex and at least one face of which is substantially constituted of the fibers, wherein the fabric is made of a conjugated fiber composed of at least two kinds of polyesters joined along the lengthwise direction of fiber side by side with the proviso that at least one of the polyesters is one comprising polytrimethylene terephthalate as the main component or a conjugated fiber having an eccentric core-sheath type composite structure made of at least two kinds of polyesters with the proviso that one of the polyesters is one comprising polytrimethylene terephthalate as the main component and wherein the fiber yarn constituting the fabric has a twist coefficient of 20000 or below.

(57) 要約:

WO 2005/078184 A1

本発明は、ストレッチ性に優れた皮革様シート状物を提供するものであり、本発明の皮革様シート状物は、織編物と、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維とが交絡一体化され、少なくとも一方の面は実質的に極細纖維で構成され、かつ織編物を構成する纖維が、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、または、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した芯鞘型の複合構造を形成している複合纖維であり、該織編物を構成する纖維糸が撚係数2000以下のものである皮革様シート状物。



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 皮革様シート状物およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、ストレッチ性に非常に優れ、着用感や成形性に優れた皮革様  
5 シート状物に関するものである。

## 背景技術

人工皮革などの皮革様シート状物は、天然皮革にはない柔軟性や機能性  
を有していることから、衣料や資材を始め種々の用途に使用されている。

そして、最近は、特に衣料用途では着用感、資材用途では成形性の観点  
10 から、ストレッチ性に優れる皮革様シートが必要視されている。

そこで、例えば、仮撚加工糸や、熱収縮性が異なる2成分以上のポリマー  
からなる複合糸などの潜在捲縮発現性纖維糸を、潜在収縮性纖維として  
用いて潜在収縮性織物を形成し、該潜在収縮性織物と極細纖維との積層交  
絡体とした後、高分子弾性体を付与して伸縮性の人工皮革を得る方法があ  
15 る（例えば、特許文献1）。この方法では、人工皮革の伸びが伸縮性織物  
の伸びに大きく依存している。

ここで、潜在収縮性纖維として用いられている潜在捲縮発現性纖維とは、  
熱処理により捲縮が発現するか、あるいは熱処理前から微細な捲縮が発現  
する能力を有する纖維のことを言い、通常の仮撚加工糸とは区別されるも  
20 のである。

具体的には、例えば、固有粘度差あるいは極限粘度差を有するポリエチ  
レンテレフタレート（以下、PETと略す）のサイドバイサイド型複合糸  
（例えば、特許文献2、3）、ホモPETとそれより高収縮性の共重合P  
ETのサイドバイサイド型複合糸（例えば、特許文献4）がある。

25 このような潜在捲縮発現性ポリエステル纖維糸は、確かにある程度のス  
トレッチ性を得ることはできる。

しかし、織物にした場合や、さらにはそれを積層して皮革様シート状物

にした場合にはストレッチ性がまだ不十分であるという問題があった。

これは、上記したようなサイドバイサイド型複合糸が織物拘束下における捲縮発現能力が低い、あるいは捲縮が外力によりヘタリやすいためである。サイドバイサイド型複合糸は、ポリウレタン系纖維のように纖維自身の伸縮によるストレッチ性を利用しているのではなく、複合ポリマー間の収縮率差によって生じる3次元コイルの伸縮をストレッチ性に利用している。このため、例えば、ポリマーの収縮が制限される織物や不織布構造体による拘束下では、捲縮の発現が不十分のままで熱固定され、それ以上の収縮能力を失い上記問題が発生すると考えられる。

一方、ポリトリメチレンテレフタレート纖維からなる織編物と、極細短纖維が交絡してなる伸縮性に優れた人工皮革が提案されている（例えば、特許文献5）。

しかし、本発明者らの知見によると、ポリトリメチレンテレフタレート単独の纖維からなる織編物である場合、該纖維の初期引張抵抗度が極めて高いため、布帛にするとほとんど伸びないことがわかった。

特許文献1 特公平6-39747号公報

特許文献2 特公昭44-2504号公報

特許文献3 特開平4-308271号公報

特許文献4 特開平5-295634号公報

特許文献5 特許3280302号公報

#### 発明の開示

本発明は、不織布と潜在捲縮型纖維を用いた織編物が交絡一体化した構造を有する皮革様シート状物において、織編物の拘束下での捲縮発現能力を改善し、ストレッチ性に優れた皮革様シート状物とその製造方法を提供せんとするものである。

前記した課題を解決するため本発明は、以下の構成を有する。

すなわち、本発明の皮革様シート状物は、織編物と、0.0001～0.

5 デシテックスの極細纖維とが交絡一体化してなる皮革様シート状物であり、少なくとも一方の面が実質的に前記極細纖維で構成され、かつ前記織編物を構成する纖維が、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、あるいは、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した芯鞘構造を形成している偏心芯鞘型複合纖維であり、該織編物を構成する纖維糸の撚係数Kが20000以下のものである皮革様シート状物である。

10 撥係数  $K = T \times D^{0.5}$

ここで、T：糸長さ 1m当たりの撚数（回）

D：糸の纖度（デシテックス）

また、本発明の皮革様シート状物の製造方法は、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維と、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、または、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した偏心芯鞘型の複合纖維であって、かつ前記2種類以上のポリエステル系重合体のうち、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される複合纖維からなる織編物とを、交絡一体化させ、次いで収縮処理を行うことを特徴とするものである。

さらに、本発明の皮革様シート状物の製造方法の他の態様は、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、または、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した偏心芯鞘型の複合纖維であって、かつ前記2種類以上のポリエステル系重合体のうち、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される複合纖維からなる織編物を収縮処理した後に、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維からなる

不織布と該織編物とを、交絡一体化させることを特徴とするものである。

上述した本発明の皮革様シート状物とその製造方法によれば、天然皮革にはないストレッチ性を有し、例えば、衣料における着用感や、資材における成形性、特に立体成形性に優れるものを提供することができる。

5 図面の簡単な説明

図 1 は、伸縮伸長率と伸縮弾性率を測定する方法を説明するための図である。

図 2 は、本発明の皮革様シート状物の製造に用いることのできる纖維の纖維横断面における複合界面の曲率半径 R を説明するためのモデル図である。

10 図 3 は、本発明の皮革様シート状物の製造に用いることのできる纖維の纖維横断面形状を示す図である。

図 4 は、本発明の皮革様シート状物の製造に用いることのできる纖維を製造するために好ましく用いられる口金の縦断面図である。

15 図 5 は、本発明の皮革様シート状物の製造に用いることのできる纖維と、本発明の皮革様シート状物の製造に用いることのできない纖維の沸騰水処理後の応力－伸度曲線である。

図 6 は、本発明の皮革様シート状物の一例を示す断面写真である。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明の皮革様シート状物における極細纖維は、単纖維纖度が 0.00  
01 ~ 0.5 デシテックスであるものを含んでなるものである。

单纖維纖度は、好ましくは 0.001 ~ 0.3 デシテックス、より好ましくは 0.005 ~ 0.15 デシテックスである。0.0001 デシテックス未満であると、強度が低下するため好ましくない。また、0.5 デシテックスを越えると、風合いが硬くなり、また、絡合が不十分になって表面品位が低下する等の問題も発生するため好ましくない。

また、本発明の効果が損なわれない範囲で、上記範囲外の纖度の纖維が

含まれていてもよい。

単纖維纖度が上述の範囲にある、いわゆる極細纖維の製造方法は特に限定されず、通常のフィラメント紡糸法の他、スパンボンド法、メルトプロ一法、エレクトロスピニング法、フラッシュ紡糸法等の、不織布として製造する方式であってもよい。また、極細纖維を得る手段として、直接極細纖維を紡糸する方法、通常纖度の纖維であって極細纖維を発生する事ができる纖維（以下、極細纖維発生型纖維という）を紡糸し、次いで、極細纖維を発生させる方法でも良い。

ここで、極細纖維発生型纖維を用いて極細纖維を得る方法としては、具体的には、海島型纖維を紡糸してから海成分を除去する方法、あるいは、分割型纖維を紡糸してから分割して極細化する方法等の手段を採用することができる。

これら手段の中でも、本発明においては、極細纖維を容易に安定して得ることができる点で、極細纖維発生型纖維によって製造することが好ましく、さらには皮革様シート状物とした場合、同種の染料で染色できる同種ポリマーからなる極細纖維を容易に得ができる点で、海島型纖維によって製造することがより好ましい。

海島型纖維を得る方法としては、特に限定されず、例えば、以下の（1）～（4）に記載する方法等が挙げられる。

- （1）2成分以上のポリマーをチップ状態でブレンドして紡糸する方法。  
（2）予め2成分以上のポリマーを混練してチップ化した後、紡糸する方法。  
（3）溶融状態の2成分以上のポリマーを紡糸機のパック内で静止混練器等で混合する方法。  
（4）特公昭44-18369号公報、特開昭54-116417号公報等の口金を用いて製造する方法。

本発明においては、いずれの方法でも良好に製造することができるが、

ポリマーの選択が容易である点で上記（4）の方法が最も好ましい。

かかる（4）の方法において、海島型纖維および海成分を除去して得られる島纖維の断面形状は特に限定されず、例えば、丸型、多角形型、Y字型、H字型、X字型、W字型、C字型、π字型等が挙げられる。

5 また、用いられるポリマー種の数も特に限定されるものではないが、紡糸安定性や染色性を考慮すると2～3成分であることが好ましく、特に海成分が1成分で、島成分が1成分の計2成分で構成されることが好ましい。また、このときの成分比は、島纖維の海島型纖維に対する重量比で0.3～0.99であることが好ましく、0.4～0.97がより好ましく、0.10 5～0.8がさらに好ましい。0.3未満であると、海成分の除去率が多くなるためコスト的に好ましくない。また、0.99を越えると、島成分同士の合流が生じやすくなり、紡糸安定性の点で好ましくない。

15 また、用いられるポリマーは、特に限定されるものではなく、例えば、島成分としてポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等適宜用途に応じて使用することができるが、染色性や強度の点で、ポリエステル、ポリアミドであることが好ましく、本発明の構成要素として使用する織編物との染色性を考慮するとポリエステルであることがさらに好ましい。

20 ポリエステルとしては、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、極細纖維発生型纖維として用いることが可能なものであればよく、特に限定されるものではない。

25 具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタート（以下、P E Tと略記する）、ポリトリメチレンテレフタート（以下、P T Tと略記する）、ポリブチレンテレフタート（以下、P B Tと略記する）、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス（2-クロロフェノキ

シ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。

本発明では、中でも、最も汎用的に用いられているP E Tまたは主としてエチレンテレフタレート単位を含むポリエステル共重合体が好適であり、本発明の構成要素として使用する織編物との高次加工性がより類似する点でP T Tをより好適に使用することができる。

ポリアミドとしては、たとえばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12等のアミド結合を有するポリマーを採用することができる。

海島型繊維の海成分として用いるポリマーは、島成分を構成するポリマーとは異なる溶解性、分解性等の化学的性質を有するものであればよく、特に限定されるものではない。島成分を構成するポリマーの選択にもよるが、例えば、ポリエチレンやポリスチレン等のポリオレフィンや、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ポリエチレングリコール、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビスフェノールA化合物、イソフタル酸、アジピン酸、ドデカジオン酸、シクロヘキシリカルボン酸等を共重合したポリエステル等を用いることができる。紡糸安定性の点では、ポリスチレンが好ましいが、有機溶剤を使用せずに容易に除去できる点で、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の金属スルホネート基を有する共重合ポリエステルが好ましい。かかる共重合比率としては、処理速度、安定性の点から5モル%以上が好ましく、重合や紡糸、延伸のしやすさから20モル%以下であることがより好ましい。本発明において、特に好ましい組み合わせとしては、島成分にポリエステルまたはポリアミド、あるいはその両者を用い、海成分にポリスチレンまたは金属スルホネート基を有する共重合ポリエステルを用いる組み合わせである。

これらのポリマーには、隠蔽性を向上させるために、ポリマー中に酸化チタン粒子等の無機粒子を添加してもよいし、その他、潤滑剤、顔料、熱安定剤、紫外線吸収剤、導電剤、蓄熱材、抗菌剤等、種々目的に応じて添

加することもできる。

また、海島型纖維を製造する方法については、特に限定されず、例えば、上記（4）の方法に示した口金を用いて通常 2500m／分以下の紡速で紡糸した未延伸糸を引き取った後、湿熱または乾熱、あるいはその両者によって 5 1 段～3 段延伸することによって得ることができる。

また、本発明の皮革様シート状物の必須構成成分である織編物の組織は、特に限定されるものではない。

本発明において、織編物とは、織物と編物を総称しているものである。織物の場合は、例えば、平織、綾織、朱子織等が挙げられるが、コスト面 10 から平織が好ましい。また、編物の場合は、丸編、トリコット、ラッセル等がよいが、特に限定されるものではない。また、特に、衣料用に用いる場合であって、ドレープ性を向上させる必要がある場合には、織物より編物の方が好ましい。

かかる織編物は、少なくとも一方が PTT を主体としてなる、2 種類のポリエスチル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維または偏心芯鞘型の複合纖維からなるものである。本発明に用いられる織編物は、すべてがそのような複合纖維によりなる織編物であることが好ましいが、本発明の効果が損なわれない範囲で他の纖維を含んでいてもよい。

20 例えば、複合纖維を緯糸にのみまたは経糸にのみ使用して、ヨコ方向またはタテ方向にストレッチ性を付与することも可能である。

複合纖維は、潜在捲縮型複合纖維として製造されたものが好ましい。該潜在捲縮型複合纖維の製造方法としては、例えば、粘度が異なる重合体を貼り合わせて紡糸・延伸を行い、延伸時の高粘度側への応力集中により、25 2 成分間で異なった内部歪みを生じさせる方法が挙げられる。この内部歪みは、延伸後の弾性回復率差および布帛の熱処理工程での熱収縮率差により高粘度側が大きく収縮し、単纖維内で歪みが生じて 3 次元コイル捲縮の

形態をとる。この3次元コイルの径および単位纖維長当たりのコイル数は、高収縮成分と低収縮成分との収縮差（弹性回復率差を含む）によって決まると言ってよく、収縮差が大きいほどコイル径が小さく、単位纖維長当たりのコイル数が多くなる。

5 このコイル捲縮は、コイル径が小さく、単位纖維長当たりのコイル数が多いほど、伸長特性に優れ、見映えが良いので好ましく、また、コイルの耐へたり性が良いほど、伸縮回数に応じたコイルのへたり量が小さく、ストレッチ保持性に優れるので好ましく、さらには、コイルの伸長回復時におけるヒステリシスロスが小さいほど弾発性に優れ、フィット感が良いので、織編物として好ましいものとなる。

10 このコイル特性を満足するためには、上述した高収縮成分（高粘度成分）の特性が重要となる。コイルの伸縮特性は、低収縮成分を支点とした高収縮成分の伸縮特性が支配的となるため、高収縮成分に用いる重合体には高い伸長性および回復性が要求される。

15 そこで、本発明者らはポリエステルの特性を損なうことなく前記特性を満足させるために鋭意検討した結果、特に、高収縮成分にP TTを主体としたポリエステルを用いることを見出したものである。

20 P TT 繊維は、代表的なポリエステル纖維であるP ET 繊維やP BT 繊維と同等の力学的特性や化学的特性を有しつつ、伸長回復性が極めて優れている。これは、P TT の結晶構造において、アルキレングリコール部のメチレン鎖がゴーシューゴーシュの構造（分子鎖が90度に屈曲）であること、さらにはベンゼン環同士の相互作用（スタッキング、並列）による拘束点密度が低く、フレキシビリティーが高いことから、メチレン基の回転により分子鎖が容易に伸長・回復するためと考えられる。

25 また、複合纖維の低収縮成分（低粘度成分）は、高収縮成分であるP TTとの界面接着性が良好で、製糸性が安定している纖維形成性ポリエステルであればよく、特に限定されるものではない。ただし、力学的特性、化

学的特性および原料価格を考慮すると、纖維形成能のある PTT、PET、  
PBT が好ましい。

ここで、融点、ガラス転移点を同一レベルに合わせることにより、紡糸工程でより高粘度成分に応力集中させることができ、収縮率差を大きくできる点で、高収縮成分（高粘度成分）、低収縮成分（低粘度成分）ともに PTT とすることが好ましい。両成分を PTT とすることにより、纖維のヤング率を低くできるので、よりソフトで弾発性に優れた捲縮糸が得られるという利点もある。

また、製糸性が良好で低成本になるといった観点からは、低収縮成分（低粘度成分）を PET とし、高収縮成分（高粘度成分）を PTT とすることが好ましい。これらの組み合わせは、その必要特性に応じ、適宜使い分けることができる。

なお、本発明でいう粘度とは、固有粘度（IV）を指し、測定方法は後述するように、オルソクロロフェノール中に試料を溶かして 25 ℃で測定した値である。

本発明における複合纖維は、前記したように PTT の分子鎖内においてメチレン基の回転が容易に起こり、分子鎖が伸縮することでストレッチ性が付与される。この変化は可逆的なものであり、本発明者らの各種実験では結晶化度が高いほど捲縮回復能が高く、捲縮保持性も高くなることがわかっている。従って、結晶化度は高いほどよく、好ましくは 35 %以上、より好ましくは 40 %以上である。ここで、結晶化度の測定は、JIS L 1013 (1999)（化学纖維フィラメント糸試験方法）8.17.2 の密度勾配管法に従い密度を測定し、結晶化度は次式によって求めたものである（ただし、dc、da の値は PTT のものであり、2 成分とも PTT を配したときの結晶化度である）。

$$X_c (\%) = \{dc \times (d - da)\} / \{d \times (dc - da)\} \times 100$$

ここで、 $X_c$ ：結晶化度（%）

$d$ ：実測糸密度

$d_c$ ：完全結晶部の密度

$d_a$ ：完全非晶部の密度

5 なお、 $d_c$ として $1.387\text{ g/cm}^3$ 、 $d_a$ として $1.295\text{ g/cm}^3$ を用いた。

また、両成分の複合比率は、製糸性および纖維長さ方向のコイルの寸法均質性の点で、高収縮成分：低収縮成分 = 75 : 25 ~ 35 : 65（重量%）の範囲が好ましく、65 : 35 ~ 45 : 55の範囲がより好ましい。

10 ここで、本発明でいうP T Tとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、  
1, 3-プロパンジオールを主たるグリコール成分として得られるポリエ  
ステルである。ただし、20モル%、より好ましくは10モル%以下の割  
合で他のエステル結合の形成が可能な共重合成分を含むものであってもよ  
い。共重合可能な化合物として、例えば、イソフタル酸、コハク酸、シク  
15 ロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、ダイマ酸、セバシン酸、5-ナト  
リウムスルホイソフタル酸などのジカルボン酸類、エチレングリコール、  
ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シク  
ロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ  
コールなどのジオール類を挙げることができるが、これらに限定されるも  
のではない。また、必要に応じて、艶消し剤となる二酸化チタン、滑剤と  
20 してのシリカやアルミナの微粒子、抗酸化剤としてヒンダードフェノール  
誘導体、着色顔料などを添加してもよい。

また、本発明の構成要素である複合纖維は、高い紡糸安定性が要求され  
る高速紡糸においては偏心芯鞘型が好ましく、より高い捲縮特性が要求さ  
れる場合にはサイドバイサイド型である方が好ましい。さらに、サイドバ  
イサイド型の纖維断面においては、2成分間の複合界面は直線的である方  
が捲縮発現能が高くなり、ストレッチ性も向上し、好ましい。

複合界面の直線性を示す指標としては、図2に示す纖維断面の複合界面において、纖維表面から中心に向かって深さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の点a、bおよび界面の中心cの3点に接する円の曲率半径R( $\mu\text{m}$ )を求め、Rが $10\text{ d}^{0.5}$ 以上であることが好ましい。ここで、dとは単纖維の纖度(デシテックス)を示す。より好ましくは曲率半径Rは $15\text{ d}^{0.5}$ 以上である。図3(a)～(g)は、いずれも曲率半径Rが $10\text{ d}^{0.5}$ 以上であり、本発明に好ましく用いられる纖維断面である。

また、複合纖維の纖維断面形状は、丸断面、三角断面、マルチローバル断面、偏平断面、X型断面、その他、各種の異形断面であってもよく、特に限定されるものではないが、捲縮発現性と風合いのバランスから、図3(a)～(d)に示すような丸断面の半円状サイドバイサイドや、図3(e)に示すような軽量、保温、反発感を狙った中空サイドバイサイド、図3(h)に示すようなドライ風合いを狙った三角断面サイドバイサイド等が好ましく用いられる。

また、その中でも、図3(f)の繭型や、図3(g)の鍵型のように、断面の短軸方向に複合界面を有する扁平形状とすることが好ましく、さらに断面の長軸／短軸の比で表される扁平度を $1.5\sim6$ とすることがより好ましい。さらに好ましくは、複合界面を境に左右非対称にすることである(図3の(g))。このような特定の断面形状により、マルチフィラメントを構成する单纖維間の捲縮位相を効果的にずらすことができるため、ストレッチ性が向上するとともに、表面品位が良好な皮革様シートが得られるのである。

また、单纖維間の位相を効果的にずらす別の糸形態として、仮撚捲縮糸とすること、あるいは仮撚によらない捲縮糸とすることなども有効である。上述の捲縮性ポリエステル系複合纖維からなるマルチフィラメント糸を、仮撚捲縮糸あるいは仮撚によらない捲縮糸とすることで、サイドバイサイド型複合構造に起因するスパイラル捲縮とは異なった周期の捲縮を付与す

5

ことができるため、単纖維間の位相を効果的にずらすことができるからである。仮撚捲縮糸とする方法あるいは仮撚によらない捲縮糸とする方法は、汎用の仮撚加工機を用いて仮撚加工をしたり、押し込み捲縮加工、二ツトデニット捲縮加工を行なう等のいずれでもよく、特に限定されるものではない。

上記のような特定の断面形状にすることや、仮撚捲縮糸あるいは仮撚でない捲縮糸とすることで、バルキーな糸形態になり、高いストレッチ性と相まって弾力性に優れた皮革様シートを得ることができる。

また、捲縮性ポリエステル系複合纖維糸は、皮革様シートとした場合のストレッチ性に優れる点で、撚数Tが0～3000回（turn）/mとすることが好ましく、0～1000回/mがより好ましく、0～500回/mがさらに好ましい。3000回/m以下であれば、皮革様シートとした場合に、良好なストレッチ性を得ることができる。

一般に、捲縮性ポリエステル系複合纖維糸は、無撚で織物に使用すると、捲縮による収縮が大きくなりすぎ、織物表面が荒れてしまう傾向がある。そのため、織物として使用する場合は、高捲縮性ポリエステル系複合纖維糸は、撚係数Kが7000以上の中撚糸から高撚糸とすることが好ましいものであるが、本発明では極細纖維と交絡一体化を行い、実質的に表面は極細纖維が配されていることから、このような問題は小さいものである。したがって、極細纖維と交絡一体化させるため、撚係数Kが大きいとストレッチ性が発現しないため20000以下であることが必要であり、7000以下が好ましく、4000以下がより好ましく、2000以下がさらに好ましい。撚係数Kの下限は特に限定されず、極細纖維との絡合性を勘案して適宜調整することができる。

$$\text{撚係数} K = T \times D^{0.5}$$

ここで、T：糸長1m当たりの撚数（回）、D：糸条の纖度（デシテックス）である。糸長1m当たりの撚数Tとは、電動検撚機にて $90 \times 10^{-3}$  cN/dtexの荷重下で解撚し、完全に解撚したときの解撚数を解撚した後の糸

長で割った値である。

かかる複合纖維の製造方法は、特に限定されないが、例えば、2種類のポリエスチル系重合体の一方にPTTを主体としたポリエスチル(X)を配し、他方に纖維形成能を有するポリエスチル(Y)を配して、例えば、図4に示すような口金によって吐出孔上部で合流させ、サイドバイサイド複合流を形成させた後、所望の断面形状を得るための吐出孔から吐出することによって得ることができる。吐出された糸条は冷却され、固化した後、一旦巻き取ってから延伸や延伸仮撚加工を行う2工程法によって製造してもよいし、紡糸引取り後、そのまま延伸する直接紡糸延伸法によって製造してもよい。

このような複合纖維を安定して製造するためには、各成分の固有粘度および、各成分間の固有粘度差が重要となってくる。複合纖維といえども、片側成分の粘度が低すぎて纖維形成能がなかつたり、逆に高すぎて特殊な紡糸装置が必要になるようでは実用的ではない。また、各成分間の粘度差により、吐出孔直下での糸条のベンディング(曲がり現象)の度合いが決まり、それが製糸性に大きく影響する。そのため、各成分の固有粘度(IV)は、次式を満たす組み合わせであることが好ましい。

$$0.30 \leq Y \leq 0.45 X + 0.30$$

$$0.45 \leq Y$$

$$0.8 \leq X \leq 2.0$$

ここで、Y：纖維形成性ポリエスチルの固有粘度(IV)

X：ポリトリメチレンテレフタレートの固有粘度(IV)

複合紡糸を行う際、該纖維形成性ポリエスチルYの固有粘度(IV)を0.45以上にすることにより、安定した製糸性が得られるため好ましく、より好ましくは0.50以上である。さらに高い捲縮特性を得るために、纖維形成性ポリエスチルYの固有粘度は0.7以下であることが好ましく、0.65以下がより好ましい。一方、該PTTXを安定して溶融押出するために、固有粘度は0.8～2.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.

1～1.7である。

また、2成分の固有粘度の組み合わせとして、 $Y = 0.30X$ よりもYの値を大きくすることにより、紡糸糸条が高粘度成分側に過度にベンディングするのを抑え、長時間にわたって安定して製糸することができるため、  
5 好ましい。一方、 $Y = 0.45X + 0.30$ よりもYの値を小さくすることで、得られる糸の捲縮特性を目的とするレベルにすることができ、好ましい。

また、紡糸温度は、纖維形成性ポリエステルYがP TTやP BTの場合で $250 \sim 270^{\circ}\text{C}$ 、P ETの場合で $270 \sim 285^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。  
10

また、本発明に用いられる高捲縮性ポリエステル系複合纖維は、収縮応力の極大を示す温度が $110^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ収縮応力の極大値が $0.15 \sim 0.50 \text{ cN/dtex}$ であることが好ましい。そのためには、紡糸速度を $2000 \text{ m/min}$ 以下、より好ましくは $1500 \text{ m/min}$ 以下とし、延伸領域で擦過体上を滑らせながら破断伸度が $35\%$ 以下になるように高倍率で延伸することが好ましい。前記擦過体による摩擦抵抗により、延伸張力を高めることができるために、内部歪みの増大により収縮応力も高くなる。用いられる擦過体としては、擦過体表面が梨地仕上げのピン、熱板、回転ロール等が好ましい。また、収縮応力の極大を示す温度を $110^{\circ}\text{C}$ 以上にするためには、擦過体もしくは熱セット装置の温度を $110^{\circ}\text{C}$ 以上に設定すればよい。延伸性、高次工程での取り扱い性から、熱セット温度は $110 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。また、延伸温度は纖維形成性ポリエステルがP TTやP BTの場合で $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、P ETの場合で $55 \sim 95^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。仮撚糸とする場合には、上記のような延伸操作をした後、仮撚してもよいし、紡糸速度 $2000 \sim 5000 \text{ m/min}$ で高配向未延伸糸を作つておき、擦過体を用いたアウトドロー仮撚（延伸後の仮撚）や、熱板上を擦過させるインドロー仮撚（延伸中の仮撚）を  
15  
20  
25

行つてもよい。このときの熱セット温度は、高いほどストレッチ性に優れ、好ましくは110～210℃、より好ましくは130～200℃、さらに好ましくは150～190℃である。

本発明の皮革様シート状物は、上記のような極細纖維と織編物とが交絡5  
一体化してなるものである。これによって織編物の伸縮性を活かした皮革  
様シート状物とすることができます。

従来からこのような皮革様シート状物は、一般的には、適宜の量の高分子弹性体を含浸させて作っていたものであるが、本発明においては、特に、良好なストレッチ性を発現させるために、ポリウレタン等の高分子弹性体10  
の量は、含浸させる場合であっても、5重量%未満であることが好ましく、3重量%未満であることがより好ましく、1重量%未満ですることがさらに好ましい。さらには、実質的には、含まれないものであることが最も好ましい。

すなわち、実質的に纖維素材からなり、実質的に高分子弹性体を含まないものであることが最も好ましい。高分子弹性体が多量に含まれると、纖維間の接着性が増加して、ストレッチ性が低下するため好ましくない。ここで、「実質的に纖維素材からなる」とは、一般的な皮革様シート状物の構成要素である纖維素材と高分子弹性体のうちの纖維素材のみからなることを意味するが、後加工で用いられるその他の加工剤、例えば、染料、柔軟剤、耐摩耗性向上剤、各種堅牢度向上剤、耐電防止剤あるいは微粒子等20  
が本発明の皮革様シート状物に含まれていてもよい。

従来の皮革様シート状物では、一般的に、高分子弹性体が含まれないか、または高分子弹性体が含まれていてもその含有量を5重量%以下とした場合には、極細纖維が織編物から離脱しやすくなり、実用上十分な物性の皮革様シート状物を得ることが困難なものである。  
25

本発明においては、良好なストレッチ性を発現するために、上述したように高分子弹性体の使用量（含有量）を、好ましくは0～5重量%とする

ものであり、後述する本発明の皮革様シート状物の製造方法とすることによって、十分な物性と良好なストレッチ性という、従来は相反していた両特性を満足することができるのである。

なお、本発明で使用する高分子弾性体としては、特に限定されるものではなく、例えば従来から皮革様シート状物に用いられてきたポリウレタン、アクリル、あるいはスチレンーブタジエン等が挙げられる。この中でも、柔軟性、強度、品位等の点でポリウレタンを用いることが好ましい。ポリウレタンの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法、すなわち、ポリマー・ポリオール、ジイソシアネート、鎖伸張剤を適宜反応させて製造することができる。また、溶剤系のものであっても水分散系のものであっても良いが、作業環境の点で水分散系のものの方が好ましい。

本発明の皮革様シート状物は、J I S L 1 0 9 6 (1999) 8. 17. 5 E法(マーチンデール法) 家具用荷重(12 kPa)に準じて測定される耐摩耗試験において、20000回の回数を摩耗した後の試験布の摩耗減量が20mg以下、好ましくは15mg以下、より好ましくは10mg以下であり、かつ毛玉が5個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましく、1個以下であることが最も好ましい。摩耗減量が20mgを越える場合、実使用において毛羽が服等に付着する傾向があるため好ましくない。一方、下限は特に限定されず、本発明の皮革様シートであれば摩耗減量が極めて少ないものを得ることができる。また、発生する毛玉については、5個を越えると、使用したときの外観変化によって品位が低下するため好ましくない。

このような耐摩耗性を有する皮革様シート状物は、本発明の製造方法によって得ることができると、中でも、特に纖維見掛け密度が重要であり、高密度化するほど、耐摩耗性は良好になる。また、柔軟剤等を多量に使用すると低下する傾向が見られる。従って、風合いとのバランスをとりながら

ら、これらの条件を設定する必要がある。

また、本発明の皮革様シート状物は、極細纖維と織編物が交絡一体化してなるものであり、その交絡状態は、特に限定されるものではなく、例えば、一例として、織編物と極細纖維が三次元的に相互に絡み合った状態のものが挙げられ、極細纖維として、極細纖維の束状であるものが含まれていてもよいが、織物との剥離強力を向上させる点で極細纖維の束状態のものがほとんど観察されないまでに極細纖維が1本1本に分散している状態のものが最も好ましい。

また、極細纖維としては、長纖維であっても短纖維であってもよく、特に限定されるものではないが、ストレッチ性や表面品位が優れる点で短纖維であることが好ましい。

短纖維の纖維長は、特に限定されるものではないが、0.1mm～100mmの範囲が好ましく、10mm～100mmがより好ましく、20mm～70mmがさらに好ましい。纖維長が0.1mm未満では耐摩耗性が低下し、100mmを越えるとストレッチ性や表面品位が低下する傾向があるので好ましくない。また、さらに、表面品位を向上させる目的で、10mm～100mmの極細纖維の中に、1mm～10mmの極細纖維を混在させることも、好ましい態様である。

なお、織編物は、皮革様シート状物の厚み方向の断面において中央に位置していてもよく、あるいは片側に偏在していてもよい。さらには、片面が実質的に織編物であってもよい。ただし、優れた表面品位、やわらかなタッチ、ライティングエフェクト等を得るために、少なくとも一方の面は実質的に極細纖維で構成させる必要がある。

特に、衣料用途等においては、表裏面の双方共に良好な品位が要求される場合が多く、その場合は両面共に実質的に極細纖維で構成されることが好ましい。

なお、ここでいう「少なくとも一方の面が実質的に極細纖維で構成され

る」とは、SEMやマイクロスコープ等で表面観察を行った際に、実質的に高分子弹性体が観察されないことをいう。

さらに、皮革様シート状物としては、その表面を銀面調にすることもでき、あるいは、起毛することで立毛調のものとすることのいずれも可能であるが、本発明の効果をより優れたものになし得る点で、その表面を起毛させた立毛調のものとすることがより好ましい。  
5

本発明においては、少なくとも上述した不織布と織編物とが積層されているものであればよく、また、他の不織布や織編物がさらに積層されてもよく、例えば、不織布／織編物／不織布の積層構造、不織布／不織布／織編物の積層構造、不織布／織編物／不織布／織編物／不織布の積層構造、等の3層以上を積層したものであってもよい。  
10

また、特に、製品面と裏面が存在する場合であって、裏面にも品位が要求される場合は、表裏とも不織布であることが好ましく、例えば、表面を不織布として、中間層は織編物として、裏面に不織布を積層した3層構造からなることが好ましい。  
15

本発明において、織編物の重量比率は全体の5～50重量%であることが好ましく、10～40重量%であることがより好ましい。5重量%未満であると、織編物の持つストレッチ性を皮革様シート状物に十分に反映することが困難になり、また50重量%を超えると織編物様の風合いとなり、  
20 皮革様シート状物としての高級感を得ることが難しい。

なお、裏面に不織布を積層する場合、抄造法で製造されたものを用いることが、低目付化が容易であり、全体の目付を必要以上に増加させることなく、品位を向上させることが可能である点などから好ましいものである。ただし、抄造法で製造された不織布からなる面は、高い耐摩耗性を得ることが一般に困難であるため、特に、耐摩耗性が要求される用途には、主として纖維長1cm～10cmの極細纖維を絡合させた短纖維不織布であること  
25 が好ましい。

また、本発明の皮革様シート状物は、ストレッチ性に優れることが特徴であり、少なくとも1方向において、JIS L 1096(1999)8.14.1 A法で規定される伸長率が10~50%であることが好ましく、15~40%であることがより好ましく、20~35%であることがさらに好ましい。  
5

また、同様に、少なくとも1方向において、JIS L 1096(1999)8.14.2 A法で規定される伸長回復率は75~100%であることが好ましく、80~100%であることがより好ましく、85~100%であることがさらに好ましい。伸長率が10%未満であると、ストレッチ性がやや不足し、衣料とした場合につっぱり感があるため好ましくなく、一方、伸長率が50%を超えると伸長回復率が低下するため好ましくない。また、伸長回復率が75%未満であると使用によりひずみが生じ、型崩れを起こすため好ましくない。  
10

さらに、特に、衣料用においては、タテ方向とヨコ方向の伸長率のバランスが重要であり、タテ方向の伸長率が5~30%であることが好ましく、7~25%がより好ましく、10~20%がさらに好ましい。また、ヨコ方向の伸長率は10~50%であることが好ましく、15~40%がより好ましく、20~35%がさらに好ましい。  
15

さらに、タテ方向よりもヨコ方向の伸長率が大きいことが好ましい。タテ方向の伸長率が5%未満であると、良好なシルエットを表現しにくくなり、また、30%を超えるとドレープ性が低下するため好ましくない。  
20

また、ヨコ方向の伸長率が10%未満であるとストレッチ性がやや不足し、つっぱり感が生じるため好ましくなく、50%を超えると伸長回復率が低下するため好ましくない。

また、タテ方向よりヨコ方向の伸長率が大きいと、特に衣料とした場合に良好なシルエットを表現できるため好ましい。また、伸長回復率はタテ、ヨコいずれの方向にも75~100%であることが好ましく、80~100%

0 %がより好ましく、85～100 %がさらに好ましい。伸長回復率が75 %未満であると使用によりひずみが生じ、型崩れを起こすため好ましくない。

なお、本発明において、不織布の形成方向をタテ方向とし、不織布の幅方向をヨコ方向とするものである。該不織布の形成方向は、纖維の配向方向、ニードルパンチや高速流体処理等によるスジ跡や処理跡等の複数の要素から、一般に判断可能である。これらの複数の要素による判断が相反している、明確な配向がない、またはスジ跡などがない等の理由で、明確なタテ方向の推定や判断が不可能な場合には、引張強力が最大となる方向をタテ方向として、それと直交する方向をヨコ方向とするものである。

本発明において、さらに、皮革様シート状物に微粒子が含まれていることは、耐摩耗性に優れる点で好ましい。特に、纖維素材の極細纖維同士が絡合した構造となっている場合には、微粒子の存在によって、大きな耐摩耗性向上効果を得ることができるので好ましいものである。

微粒子は、纖維内に含まれていてもよいが、少なくとも纖維外に含まれていることにより、より効果を發揮する。

ここでいう微粒子の材質は、水に不溶のものであればよく、特に限定されるものではなく、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミニウム、マイカ等の無機物質や、メラミン樹脂等の有機物質を用いることができる。また、該微粒子の平均粒子径は、好ましくは0.001～30 μmであり、より好ましくは0.01～20 μm、さらに好ましくは0.05～10 μmである。0.001 μm未満であると、本発明で微粒子を使用することによる所期の効果が得られにくくなり、また、30 μmを越えると纖維からの脱落によって洗濯耐久性が低下するので好ましくない。なお、平均粒子径は材質やサイズに応じて適した測定方法、例えば、BET法やレーザー法、あるいはコールター法を用いて測定できる。

これらの微粒子は、本発明の効果が發揮できる範囲で適宜使用量を調整

することができるが、好ましくは0.01～10重量%であり、より好ましくは0.02～5重量%、さらに好ましくは0.05～1重量%である。

0.01重量%以上であれば、耐摩耗性の向上効果が顕著に発揮でき、量を増加させるほど、その効果は大きくなる傾向がある。ただし、10重量%を越えると風合いが硬くなり、好ましくない。なお、微粒子の脱落を防ぎ、耐久性を向上させるためには、少量の樹脂を併用することが好ましい。

また、柔軟な風合いと滑らかな表面タッチを得るために、本発明の皮革様シート状物は柔軟剤を含むことが好ましい。

柔軟剤としては、特に限定されず、織編物に一般的に使用されているものを纖維種に応じて適宜選択することができる。

例えば、「染色ノート第23版」（発行所 株式会社色染社、2002年8月31日発行）において、風合い加工剤、柔軟仕上げ剤の名称で記載されているものを適宜選択することができる。その中でも、柔軟性の効果が優れる点でシリコーン系エマルジョンが好ましく、アミノ変成やエポキシ変成されたシリコーン系エマルジョンがより好ましい。これらの柔軟剤が含まれると、耐摩耗性は低下する傾向があるため、この柔軟剤の量と上記の微粒子の量は目標とする風合いと耐摩耗性のバランスを取りながら、適宜に調整することができる。従って、その量は特に限定されるものではないが、少なすぎると効果が発揮できず、多すぎるとべたつき感があるため、0.01～10重量%の範囲が好ましい。

次に、本発明の皮革様シート状物の製造方法の一例を説明する。

最初に、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維と、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、または、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した偏心芯鞘型の複合纖維であって、かつ前記2種類以上のポリエステル系重合体のうち、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される複合纖維からなる織編物と、

交絡一体化させる。

織編物とした場合、さらには極細纖維との交絡を行い拘束された状態とした場合においても、その拘束力に打ち勝ってコイル捲縮を発現させるためには、収縮応力が重要な特性となる。収縮応力は高いほど拘束下での捲縮発現性がよい。熱処理などの収縮工程で捲縮発現性を高めるには、収縮応力の極大を示す温度は、好ましくは110～200°C、収縮応力の極大値は、好ましくは0.15～0.50cN/dtexであり、より好ましくは収縮応力の極大値は0.25～0.50cN/dtex、さらに好ましくは0.30～0.50cN/dtexである。

また、本発明で用いる潜在捲縮性複合纖維は、熱処理後の伸縮伸長率が30～250%であるものが好ましい。従来は、特開平6-322661号公報等に記載されているように、潜在捲縮発現性ポリエステル纖維を荷重フリーに近い状態で熱処理し、そこでの捲縮特性を規定していたが、これでは拘束下での捲縮特性を必ずしも反映しているとは言えない。

そこで、本発明者らは、拘束下での捲縮発現能力が重要であることに着目し、図1に示す方法にて荷重下で熱処理を行い、JIS L1013（化学纖維フィラメント糸試験方法（1999）8.11項C法（簡便法））に従い、以下に示す式にて伸縮伸長率および伸縮弾性率を定義した。

$$\text{伸縮伸長率} (\%) = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

$$\text{伸縮弾性率} (\%) = [(L_1 - L_2) / (L_1 - L_0)] \times 100$$

すなわち、拘束力として $1.8 \times 10^{-3}$ cN/dtexと同じ荷重を纖維力を吊して熱処理することで、拘束下での捲縮発現能力を纖維力をの伸縮伸長率で表せるとした。

この伸縮伸長率が高いほど捲縮発現能力が高いことを示しており、30～250%であると、適度なストレッチ特性を与えることができる。伸縮伸長率は高いほど皮革様シート状物にしたときのストレッチ性能が向上するため、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上である。

なお、ちなみに、特公昭44-2504号公報に記載のような固有粘度差のあるPET系複合糸、あるいは特開平5-295634号公報に記載のようなホモPETと高収縮性共重合PETとの組み合わせでの複合糸では伸縮伸長率は高々5%程度である。

5 また、コイル捲縮の伸縮によってストレッチ性を付与する場合、その捲縮の耐久性も重要な要素のひとつとなり、指標として伸縮弾性率が参考となる。伸縮弾性率は高いほど好ましく、着用耐久性やフィット感を維持するためにも85~100%であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。なお、特公昭44-2504号公報に記載のような固有粘度差のあるPET系複合糸では、捲縮保持率は高々80%程度であり、また、特開平5-295634号公報に記載のようなホモPETと高収縮性共重合PETとの組み合わせ複合糸では70%程度でしかない。

10

本発明の皮革様シート状物において、極細纖維と織編物を交絡一体化させる方法としては、例えば、織編物に極細纖維の抄造用スラリーを抄造する方法、極細纖維発生型纖維と織編物と交絡一体化させた後、極細纖維を発生させる方法、極細纖維不織布を製造し、ついで織編物を交絡一体化させる方法等を採用でき、特に限定されるものではないが、高品位な表面を得ることができる点で、いったん、極細纖維不織布を製造した後、次いで織編物と交絡一体化させる方法が好ましい。この際に、織編物を片面に配しても、不織布の間に配してもよく、特に限定されるものではない。なお、極細纖維不織布の目付は10~350g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、20~250g/m<sup>2</sup>がより好ましく、50~150g/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。目付が10g/m<sup>2</sup>未満であると、皮革様シート状物の表面に織編物が露出しやすくなり、表面品位が低下するため好ましくない。また、350g/m<sup>2</sup>を越えると、ストレッチ性が低下するため好ましくない。

15

20

25

極細纖維不織布としては、表面品位に優れるとの理由から、極細短纖維不織布であることが好ましいが、これを得る方法としては、湿式法であつ

ても乾式法であっても良く、摩擦時に纖維脱落が少ない点で乾式法が好ましい。

乾式法として好ましい製造方法としては、極細纖維が発生可能な 1 ~ 10 デシテックスの極細纖維発生型纖維を用いてニードルパンチ法により短纖維不織布を製造し、次いで、極細化して極細纖維不織布を得る方法が挙げられる。かかる短纖維不織布は、ニードルパンチ処理によって、纖維見掛け密度を好ましくは 0.12 ~ 0.3 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは 0.15 ~ 0.25 g/cm<sup>3</sup> とする。0.12 g/cm<sup>3</sup> 未満であると、絡合が不十分であり、目的の物性が得られにくくなる。また、上限は特に規定されないが、0.3 g/cm<sup>3</sup> を越えると、ニードル針の折れや、針穴が残留するなどの問題が生じるため、好ましくない。

また、ニードルパンチを行う際には、纖維の単纖維纖度が 1 ~ 10 デシテックスであることが好ましく、2 ~ 8 デシテックスがより好ましく、2 ~ 6 デシテックスがさらに好ましい。単纖維纖度が 1 デシテックス未満である場合や 10 デシテックスを越える場合は、ニードルパンチによる絡合が不十分となり、良好な物性の極細短纖維不織布を得ることが困難になる。

本発明におけるニードルパンチでは、単なる工程通過性を得るために仮止めとしての役割ではなく、纖維の切断を押さえて十分に絡合させるものであることが好ましい。

従って、好ましくは 100 本/cm<sup>2</sup> 以上の打ち込み密度が良く、より好ましくは 500 本/cm<sup>2</sup> 以上、さらに好ましくは 1000 本/cm<sup>2</sup> 以上が良い。

このようにして得られた極細纖維発生型纖維の短纖維不織布は、乾熱または湿熱、あるいはその両者によって収縮させ、さらに高密度化することが表面品位や形態安定性に優れる点で好ましい。

極細化処理をした後または極細化処理と同時に、あるいは極細化処理と同時かつその後に、高速流体処理を行って、極細纖維同士の絡合および織

編物との絡合を行うことが好ましい。高速流体処理を極細化処理と兼ねることは可能であるが、少なくとも極細化処理が大部分終了した後にも高速流体処理を行うことが、より極細纖維同士の絡合を進める上で好ましく、さらに、極細化処理を行った後に高速流体処理を行うことが好ましい。

5 不織布と織編物と交絡一体化する場合、一体化させる方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ニードルパンチ処理や高速流体処理等で行うことができる。

本発明においては、交絡一体化をより強固に行うため、極細纖維発生型纖維と織編物を交絡一体化させる場合はニードルパンチ処理で行うことが好ましく、極細纖維と織編物を交絡一体化させる場合には高速流体処理で行うことが好ましい。  
10

本発明においては、特にニードルによる複合纖維の破損や、破損を防止するための複合纖維の物性の制約から勘案して、高速流体処理で行うことが好ましい。織編物と極細纖維を高速流体処理で交絡一体化させる方法としては、極細化処理をする前および／または後で行うことが好ましく、より絡合性を高めるためには、少なくとも極細化処理を行った後に交絡一体化させることが好ましい。  
15

極細化処理の方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、機械的方法、化学的方法が挙げられる。機械的方法とは、物理的な刺激を付与することによって極細化する方法であり、例えば、上記のニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法等の衝撃を与える方法の他に、ローラー間で加圧する方法、超音波処理を行う方法等が挙げられる。  
20

また、化学的方法とは、例えば、極細纖維発生型纖維を構成する少なくとも1成分に対し、薬剤によって膨潤、分解、溶解等の変化を与える方法が挙げられる。特にアルカリ易分解性海成分を用いて成る極細纖維発生型纖維で短纖維不織布を作製し、次いで、中性～アルカリ性の水溶液で処理して極細化する方法は、溶剤を使用せず作業環境上好ましいことから、本  
25

発明の好ましい態様の一つである。

ここでいう「中性～アルカリ性の水溶液」とは、pH 6～14を示す水溶液であり、使用する薬剤等は、特に限定されるものではない。例えば、有機または無機塩類を含む水溶液で上記範囲のpHを示すものであれば良5く、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。また、必要によりトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等のアミンや減量促進剤、キャリアー等を併用することもできる。中でも水酸化ナトリウムが価格や取り扱いの容易さ等の点で好ましい。さらにシート10に上述の中性～アルカリ性の水溶液処理を施した後、必要に応じて中和、洗浄して残留する薬剤や分解物等を除去してから乾燥を施すことが好ましい。

これらの極細化処理と高速流体処理を同時に使う方法は、効率化による15コスト削減として好ましく、例えば、水可溶性の海成分からなる極細纖維発生型纖維を用い、ウォータージェットパンチによって除去と絡合を行う方法、あるいは、アルカリ分解速度の異なる2成分以上の極細纖維発生型纖維を用い、アルカリ処理液を通して易溶解成分を分解処理した後に、ウォータージェットパンチによって最終除去および絡合処理を行う方法、等20を例示することができる。

高速流体処理としては、作業環境の点で水流を使用するウォータージェットパンチ処理を行うことが好ましい。このとき、水流は、柱状流の状態で行うことが好ましい。柱状流は、通常、流体噴射孔の直径0.06～1.0 mmのノズルから圧力1～60 MPaで噴出させることで得られる。かかる処理は、効率的な絡合性と良好な表面品位を得るために、ノズル（流25体噴射孔）の直径は0.06～0.15 mm、間隔は5 mm以下であることが好ましく、直径0.06～0.12 mm、間隔は1 mm以下がより好

ましい。これらのノズルスペックは、複数回処理する場合、すべて同じ条件にする必要はなく、例えば大孔径と小孔径のノズルを併用することも可能であるが、少なくとも1回は上記構成のノズルを使用することが好ましい。

5 また、厚さ方向に均一な交絡を達成する目的および／または不織布表面の平滑性を向上させる目的で、好ましくは、多数回繰り返して処理する。また、その水流圧力は、処理する不織布の目付によって適宜に決定し、高い目付のものほど高圧力とすることが好ましい。

さらに、極細纖維同士を高度に絡合させる目的で、少なくとも1回は10 M P a以上の圧力で処理することが好ましく、少なくとも1回は15 M P a以上の圧力で処理することがより好ましい。また、上限は、特に限定されないが、圧力が上昇するほどコストが高くなり、また低目付であると不織布が不均一となったり、纖維の切断により毛羽が発生する場合もあるため、好ましくは40 M P a以下であり、より好ましくは30 M P a以下である。  
15

このようにすることによって、例えば、極細纖維発生型纖維を用いた場合であっても、極細纖維束による絡合がほとんど観察されない程度にまで極細纖維同士が高度に絡合した極細短纖維不織布を得ることができ、また、これにより耐摩耗性等の表面特性を向上させることもできる。なお、ウォータージェットパンチ処理を行う前に、水に浸漬させる処理を行ってもよい。さらに表面の品位を向上させるために、ノズルヘッドと不織布を相対的に移動させたり、交絡後に不織布とノズルの間に金網等を挿入して散水処理する等の方法を行うこともできる。さらに、織編物が表面に露出すると品位が低下するため、これを防ぐために最初は10 M P a以下、好ましくは5 M P a以下の低圧で処理し、次いで、10 M P a以上の圧力で処理することが好ましい。  
20  
25

このようにして得られた織編物を含む不織布構造体は、次いで、織編物

を構成する纖維の捲縮が発現していない場合は、リラックス処理等を行つて収縮処理を行い、また必要に応じて、アルカリによる減量加工を行うこともできる。

積層が容易なことから、極細纖維と織編物を交絡一体化してから、収縮処理すると、良好なストレッチ性を得ることができるとため好ましい方法である。一方、表面品位に優れ、また、取り扱いや管理が容易な点では、先に織編物を収縮させてから、不織布と交絡一体化させることが好ましい。特に、収縮前の織物は長期間保管すると経時的に収縮する懸念があるため、この場合は後者の方が好ましい。ただし、少なくとも、いずれの方法においても、交絡一体化した後または織編物の状態で、タテ方向、またはヨコ方向、あるいはタテ方向とヨコ方向ともに好ましくは5～50%、より好ましくは10～40%、さらに好ましくは15～35%収縮させると、良好なストレッチ性を得ることができる。

また、上述したように、本発明では高分子弾性体を含有させないことが好ましいが、風合いの調整のためや、必要な物性に応じて、適宜の含有量にて使用することもできる。

高分子弾性体としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリウレタン、アクリル、スチレンーブタジエン等が挙げられる。この中で柔軟性、強度、品位等の点でポリウレタンを用いることが好ましい。

図6は、本発明にかかる皮革様シート状物の一例を示す断面拡大写真であり、織編物と、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維とが交絡一体化して構成されている本発明の皮革様シート状物を厚さ方向に切断して、該切断面を拡大して見たSEM顕微鏡写真である。

ポリウレタンの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法、すなわち、ポリマー・ポリオール、ジイソシアネート、鎖伸張剤を適宜反応させて製造することができる。

これらを付与する方法としては、DMF等の溶剤に溶解したポリウレタ

ン液を含浸し、次いで、湿式凝固する方法、水分散型ポリウレタンを含浸し、湿式または乾式で分散破壊と共に凝固させる方法等の種々の方法を採用することができる。なお、作業環境の点では水分散型ポリウレタンを用いる方法が好ましく、また乾燥時のマイグレーションを防止するために感熱凝固させる方法が好ましい。

なお、カレンダーによって100～250℃の温度で厚みを0.1～0.8倍に圧縮すると、さらに纖維見掛け密度を増加させることができ、表面品位が優れ、耐摩耗性が向上したり、緻密な風合いが得られる点で好ましい。0.1倍未満に圧縮すると風合いが硬すぎて好ましくない。また0.8倍を越えても良いが、圧縮の効果が少なくなる傾向がある。100℃以上で処理すると、厚みが回復しにくくなり圧縮の効果をより發揮できるため好ましい。また250℃以下であれば、融着等による風合いの硬化を抑制することができるため、好ましくない。なお、高速流体処理の前に圧縮すると、高速流体処理による絡合が進みにくくなるため、好ましくない。

また、立毛調の表面に仕上げるためには、サンドペーパー等によるバッティング処理を行うなど、適宜の方法等を採用することができる。また、銀面調の表面に仕上げるためには、高分子弹性体をコーティングおよび／または積層させる等の各種の方法を採用することができる。

本発明においては、液流染色機によって染色することが好ましいが、上記の圧縮処理やバッティング処理等は、染色の前および／または後に行うことができる。

また、染色後には、柔軟加工の他、撥水加工、抗菌加工、抗ピル加工、あるいは高発色加工等各種機能加工を行うことができる。

このようにして得られる本発明の皮革様シート状物は、優れたストレッチ性を有し、成型性にも優れるかつ表面品位に優れた外観を有することから、衣料やカーシート、雑貨、あるいは資材等の幅広い用途に使用することができる。

## 実施例

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。なお、実施例中の各物性値の測定方法は、以下の方法を用いた。

また、以下に説明する参考例 1～10 は、それぞれ実施例で用いた糸条や不織布の製造条件などについて説明したものである。

### A. 固有粘度 IV

オルソクロロフェノール（以下、OCPと略記する）10ml中に試料ポリマーを0.8g溶かし、25℃にてオストワルド粘度計を用いて相対粘度  $\eta_r$  を下式により求め、固有粘度 IV を算出した。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = (t \times d) / (t_0 \times d_0)$$

$$\text{固有粘度 IV} = 0.0242 \eta_r + 0.2634$$

ここで、 $\eta$ ：ポリマー溶液の粘度

$\eta_0$ ：OCPの粘度

t：溶液の落下時間（秒）

d：溶液の密度（g/cm<sup>3</sup>）

$t_0$ ：OCPの落下時間（秒）

$d_0$ ：OCPの密度（g/cm<sup>3</sup>）

### B. 収縮応力

カネボウエンジニアリング（株）社製熱応力測定器で、昇温速度150℃/分で測定した。サンプルは、周長10cmのループとし、初期張力は、繊度（デシテックス）×0.9×(1/30)gfとした。

### C. 伸縮伸長率、伸縮弾性率

JIS L1013（化学繊維フィラメント糸試験方法（1999））、8.11項C法（簡便法）に従い、図1に示す方法にて、荷重下で熱処理を行った後、90℃で20分間の熱水処理を行い、以下に示す式にて、糸の伸縮伸長率および伸縮弾性率を定義した。

$$\text{伸縮伸長率（%）} = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

伸縮弾性率 (%) = [ (L<sub>1</sub> - L<sub>2</sub>) / (L<sub>1</sub> - L<sub>0</sub>) ] × 100  
 L<sub>0</sub> : 繊維力を1.8 × 10<sup>-3</sup> c N/dtexの荷重を吊した状態で  
 90℃熱水処理を20分間行い、一昼夜、風乾した後に測定した力セ長  
 (単位: cm)。

5 L<sub>1</sub> : 上記によりL<sub>0</sub>を測定した後、L<sub>0</sub>を測定したときの荷重を取り  
 除いて、新たに実長測定用荷重として90 × 10<sup>-3</sup> c N/dtexの荷重  
 を吊して30秒経過した後に測定した力セ長 (単位: cm)。

L<sub>2</sub> : 上記によりL<sub>1</sub>を測定した後、L<sub>1</sub>を測定したときの荷重を取り  
 除いて2分間放置し、再び1.8 × 10<sup>-3</sup> c N/dtexの荷重を吊して  
 10 30秒経過した後に測定した力セ長 (単位: cm)。

#### D. 原糸の破断伸度

原糸をオリエンテック(株)社製 TENSILON UCT-100で  
 JIS L1013(化学繊維フィラメント糸試験方法)に示される条件  
 で測定した。

#### E. 沸騰水処理後の破断伸度

原糸を無荷重に近い状態で15分間沸騰水処理してコイル捲縮を発現させた後、1.8 × 10<sup>-3</sup> c N/dtexの荷重下でつかみ長を固定して引張り試験を行った。つかみ間隔は50mm、引張速度200mm/分にて引張り、荷重-伸長曲線を求めて破断伸びをつかみ間隔で割り伸度とした。

#### F. 結晶化度Xc

JIS L1013(化学繊維フィラメント糸試験方法(1999))8.17.2の密度勾配管法に従い密度を測定し、結晶化度Xcは、次式によって求めた。

$$25 \quad X_c (\%) = \{ d_c \times (d - d_a) \} / \{ d \times (d_c - d_a) \} \times 100$$

ここで、Xc : 結晶化度 (%)

d : 実測糸密度

d<sub>c</sub> : 完全結晶部の密度

d<sub>a</sub> : 完全非晶部の密度

なお、d<sub>c</sub>として1.387 g/cm<sup>3</sup>、d<sub>a</sub>として1.295 g/cm<sup>3</sup>を用いた。

#### G. 溶融粘度

東洋精機（株）社製キャピログラフ1Bを用い、チッソ雰囲気下において温度280°C、歪み速度1216 sec<sup>-1</sup>での測定を3回行い、平均値を溶融粘度とした。

#### H. ウースター斑

糸長手方向の太さ斑（ノーマルテスト）は、ツエルバガーウースター（株）社製USTER TESTER MONITOR Cで測定した。条件は、糸速度50 m/分で1分間供給し、ノーマルモードで平均偏差率（U%）を測定した。

#### I. 摰り係数K

糸の摰り係数Kを、下式により求めた。

$$\text{摰り係数 } K = T \times D^{0.5}$$

ここで、T : 糸長1m当たりの摰数、D : 糸条の纖度（デシテックス）

ここで、糸長1m当たりの摰数Tとは、電動検摰機にて90×10<sup>-3</sup> c

N/dtexの荷重下で解摰し、完全に解摰したときの解摰数を解摰した後の糸長で割った値である。

#### J. マーチンデール摩耗試験

JIS L 1096 (1999) 8. 17. 5 E法（マーチンデール法）家具用荷重(12 kPa)に準じて測定される耐摩耗試験において、4枚の試験片を用意し、表面を20000回の回数で摩耗した後の試験布の重量減を0.1mgの単位で測定するとともに外観から毛玉の数を数え、平均値をその値とした。

## K. ストレッチ性

J I S L 1 0 9 6 (1 9 9 9) 8 . 1 4 . 1 A 法 (定速伸長法)  
において、シート状物の伸長率を測定した（つかみ間隔は 2 0 c m である）。

5 また、J I S L 1 0 9 6 (1 9 9 9) 8 . 1 4 . 2 A 法 (繰り返し定速伸長法) により、シート状物の伸長回復率を求めた (繰り返し定速伸長法) (つかみ間隔は 2 0 c m である)。

なお、表には、得られた値から小数点以下を四捨五入して表示した。

さらに、ヨコ方向の伸長率が、1 0 % 以上であるものを「ストレッチ性  
10 が優れている」として、表記を「○」とし、5 % 以上 1 0 % 未満であるも  
のを「ストレッチ性が普通である」として、表記を「△」とし、5 % 未満  
であるものを「ストレッチ性が劣る」として、表記を「×」として、それ  
ぞれ表 2 で「評価」欄に表記した。

### 参考例 1

15 固有粘度 (I V) が 1 . 1 8 (溶融粘度 1 1 2 0 p o i s e) のホモ P  
T T と固有粘度 (I V) が 0 . 6 5 (溶融粘度 2 6 0 p o i s e) のホモ  
P T T をそれぞれ別々に溶融し、紡糸温度 2 6 0 °C で図 4 に示す構造を有  
する 1 2 孔の複合紡糸口金から複合比 (重量%) 5 0 : 5 0 で吐出し、紡  
糸速度 1 4 0 0 m / 分で引取り、1 6 5 デシテックス、1 2 フィラメント  
20 のサイドバイサイド型複合構造未延伸糸 (纖維断面は、図 3 (a) に示し  
たとおり) を得た。

さらにホットロール-熱板系延伸機 (接糸長: 2 0 c m、表面粗度: 3  
S) を用い、ホットロール温度 7 0 °C、熱板温度 1 4 5 °C、延伸倍率 3 .  
0 倍で延伸して 5 5 デシテックス、1 2 フィラメント (单纖維纖度: 4 .  
25 6 デシテックス) の延伸糸を得た。紡糸、延伸とも製糸性は良好であり、  
糸切れは発生しなかった。物性値を表 1 に示すが、優れた捲縮発現能力お  
および捲縮保持性を示した。

## 参考例 2

5 固有粘度 (IV) が 1.50 (溶融粘度 1340 poise) のホモ PTT と固有粘度 (IV) が 0.52 (溶融粘度 570 poise) のホモ PET の組み合わせとし、紡糸温度 275°C で紡糸、延伸倍率 3.15 倍で延伸した以外は参考例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

参考例 2 の製糸性は良好であった。また、捲縮発現能力、捲縮保持性ともに参考例 1 と同等のものが得られた。

## 参考例 3

10 参考例 1 で得られた未延伸糸を用い、延伸倍率を 2.7 倍とした以外は実施例 1 と同様の方法で評価した結果を表 1 に示す。参考例 3 は製糸性が良好であり、61 デシテックス、12 フィラメント (単纖維纖度 d : 5.1 デシテックス) の延伸糸を得た。参考例 3 の試料は捲縮発現能力、捲縮保持性とともに参考例 1 よりも劣り、ストレッチ素材としてのポテンシャルに欠けるものであった。

## 15 参考例 4

20 固有粘度 (IV) が 0.85 (溶融粘度 3000 poise) のホモ PET と固有粘度 (IV) が 0.60 のホモ PET の組み合わせとし、紡糸温度 290°C で紡糸し、第 1 ホットロール温度 85°C で延伸した以外は、参考例 1 と同様の方法で評価した結果を表 1 に示す。参考例 4 の製糸性は良好であったが、捲縮発現能力、捲縮保持性ともに低く、ストレッチ素材としてのポテンシャルに欠けるものであった。

## 参考例 5

25 艶消し剤として平均粒子径が 0.4 μm の酸化チタンを 0.35 重量 % 含有した固有粘度 (IV) が 1.50 (溶融粘度 1340 poise) のホモ PTT と、平均粒子径が 0.4 μm の酸化チタンを 0.35 重量 % 含有した固有粘度 (IV) が 0.52 (溶融粘度 570 poise) のホモ PET の組み合わせとし、紡糸温度 275°C でスリット状の吐出孔を 24

孔有する口金を用いて紡糸し、延伸倍率 3.15 倍で延伸した以外は参考例 1 と同様の方法で製造した。結果を表 1 に示す。参考例 5 は図 3 (f) の断面形状であり、扁平度（長軸／短軸の比）は 1.6 であった。また、紡糸、延伸とも製糸性は良好であり、糸切れは発生しなかった。物性値を表 1 に示すが、優れた捲縮発現能力、捲縮保持性、および嵩高性を有していた。  
5

#### 参考例 6

口金吐出孔を非対称スリットとし、延伸時の熱板温度を 180°C とした以外は参考例 5 と同様の方法で製造した。結果を表 1 に示す。参考例 6 は図 3 (g) の断面形状であり、扁平度（長軸／短軸の比）は 2.0 であった。また、紡糸、延伸とも製糸性は良好であり、糸切れは発生しなかった。物性値を表 1 に示すが、参考例 6 は参考例 5 よりもさらに単纖維間の位相がずれており、優れた捲縮発現能力、捲縮保持性および高い嵩高性を有していた。  
10

[表 1 ]

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6
高粘度成分	PTT	PTT	PTT	PET	PET	PET
低粘度成分	PTT	PET	PTT	PET	PET	PET
高粘度成分(IV)	1.18	1.50	1.18	0.85	1.50	1.50
低粘度成分(IV)	0.65	0.52	0.65	0.60	0.52	0.52
粘度差△IV	0.53	0.98	0.53	0.25	0.98	0.98
高粘度成分( $\eta$ )	1120	1340	1120	3000	1340	1340
低粘度成分( $\eta$ )	260	570	260	950	570	570
収縮応力(cN/dtex)	0.34	0.43	0.19	0.30	0.20	0.19
ピーク温度(°C)	137	137	137	128	139	185
伸縮伸長率(%)	120	165	27	14	123	160
伸縮弾性率(%)	98	96	87	83	97	98
複合界面R(μm)	44	33	44	45	未測定	未測定
扁平度	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
破断伸度1(%)	29	32	40	30	30	28
破断伸度2(%)	312	340	110	84	335	330
結晶化度(%)	40	未測定	36	未測定	未測定	未測定
ウースター斑U%	0.8	0.7	0.6	0.9	0.5	0.9

なお、表1中、「高粘度成分（IV）」とは「高粘度成分であるPTTあるいはPETの固有粘度」を、「低粘度成分（IV）」とは「低粘度成分である纖維形成性ポリエステルの固有粘度」を、「粘度差△IV」とは、「高粘度成分と低粘度成分の固有粘度の差」を、「高粘度成分( $\eta$ )」とは「高粘度成分であるPTTあるいはPETの溶融粘度（p o i s e）」を、「低粘度成分( $\eta$ )」とは「低粘度成分である纖維形成性ポリエステルの溶融粘度（p o i s e）」を、「収縮応力」とは、「収縮応力のピーク値」を、「ピーク温度」とは「収縮応力の極大値を示す温度」を、「複合界面R」とは「2種類のポリエステル重合体の複合界面の曲率半径R」

を、「破断伸度1」とは、「原糸（延伸糸）の破断伸度」を、「破断伸度2」とは「沸騰水処理後の捲縮糸の破断伸度」を、それぞれ示す。

#### 参考例7

海成分としてポリスチレン45部、島成分としてポリエチレンテレフタレート55部からなる単纖維纖度3デシックス、36島、纖維長51m mの海島型短纖維を用い、カード、クロスラッパーを通してウェブを作製した。次いで、1バーブ型のニードルパンチマシンにて1500本/cm<sup>2</sup>の打ち込み密度で処理し、纖維見掛け密度0.21g/cm<sup>3</sup>の短纖維不織布を得た。次に、約95℃に加温した重合度500、ケン化度88%のポリビニルアルコール（PVA）12%の水溶液に固形分換算で不織布重量に対し25%の付着量になるように浸漬し、PVAの含浸と同時に2分間収縮処理を行い、100℃にて乾燥して水分を除去した。

得られたシートを約30℃のトリクレンでポリスチレンを完全に除去するまで処理し、単纖維纖度約0.046デシックスの極細纖維を得た。次いで、室田製作所（株）製の標準型漉割機を用いて、厚み方向に対して垂直方向に2枚に分割裁断をするスプリット処理をし、纖維換算目付90g/m<sup>2</sup>の不織布を得た。

#### 参考例8

参考例7と同様の方法で、カードへの纖維供給量を増加させ、纖維換算目付140g/m<sup>2</sup>の不織布を得た。

#### 参考例9

参考例7と同様の方法で、カードへの纖維供給量を減少させて、纖維換算目付50g/m<sup>2</sup>の不織布を得た。

#### 参考例10

0.1デシックスのポリエチレンテレフタレート纖維を長さ0.5cmにカットし、抄造法により20g/m<sup>2</sup>の抄造ウェブを得た。

#### 実施例1～3

参考例 1 で得た高捲縮性ポリエステル系複合纖維糸にそれぞれ撚り無し（実施例 1）の他に、撚数 T が 500 回／m（撚係数 K : 3700、実施例 2）、撚数 T が 2000 回／m（撚係数 K : 14800、実施例 3）の S／Z 撚りを施して、織糸に用いて平織物を作製した。

5 次いで、参考例 7 で得られた不織布を片面のみに積層し、次いで 0.1 mm の噴射孔径で、0.6 mm 間隔のノズルヘッドからなるウォータージェットパンチマシンにて、1 m／分の処理速度で、不織布側から、5 MPa、10 MPa、20 MPa の圧力で処理し、次いで裏面（織物面）から 10 MPa、20 MPa の圧力で処理した。

10 これを常法により、98℃でリラックス処理した後、150℃、35 kN、1 m／分の処理速度でカレンダープレスにより厚みを半分に圧縮した。その後、サンドペーパーによって起毛処理を施し、分散染料を用いて液流染色機によって 120℃、45 分で染色を行った。

15 得られた立毛調の皮革様シートは、いずれも極細纖維同士が絡合しており、ソフトで、タテ方向とヨコ方向のいずれにもストレッチ性に優れたものであった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、実施例 1 では摩耗減量 4 mg、毛玉 0 個であり、実施例 2 では摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個であり、実施例 3 では摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個であった。

20 さらに、不織布面は優れた外観品位を有し、良好なライティングエフェクト特性を有し、なめらかなタッチであった。またストレッチ性は表 2 に示すように、いずれも「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であったが、撚数によって異なり、撚りがないものや低撚数のものほど柔軟なストレッチ性を有していた。

#### 実施例 4

25 参考例 5 で得た不織布を最上層（表面）、参考例 1 で得た高捲縮性ポリエステル系複合纖維に撚数 T が 500 回／m の S／Z 撚りを施した平織物を中間層、参考例 9 で得た不織布を最下層（裏面）として積層させ実施例

2と同様にウォータージェットパンチ処理およびカレンダープレスによる圧縮を行った。ついで表裏共にサンドペーパーにて起毛処理を施した後、染色を行った。

得られた皮革様シート状物は、極細纖維同士が絡合しており、ストレッチ性も表2に示すように○であり、実施例1、2と比較して裏面品位にも優れているものであった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量6mg、毛玉1個であった。

#### 実施例5

積層する不織布を参考例7で得られた物から参考例8で得られた物に変更した以外は実施例2と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られた物は極細纖維同士が絡合しており、ストレッチ性も表2に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であった。そして、実施例1と比較してやや堅い風合いであつたが、表面品位はさらに優れるものであった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量10mg、毛玉1個であった。

#### 実施例6

参考例2で得られた高捲縮性ポリエステル系複合纖維を用いた以外は実施例2と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られた物は、極細纖維同士が絡合しており、実施例2と同様に優れたストレッチ性が表2に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であり、優れた表面品位を有していた。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量3mg、毛玉0個であった。

#### 比較例1～3

参考例3で得られた高捲縮性ポリエステル系複合纖維を用いた以外は実施例1、実施例2、実施例3と同様に処理した（比較例1、比較例2、比較例3）。

得られた皮革様シートは極細纖維同士が絡合しており、マーチンデール

摩耗試験の結果も比較例 1 で摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個、比較例 2 で摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個、比較例 3 で摩耗減量 4 mg、毛玉 0 個であった。

そして、いずれも表面品位に優れていたが、ストレッチ性は表 2 に示すように、比較例 1 で「ストレッチ性が普通である」との評価「△」であり、  
5 比較例 2 と 3 は「ストレッチ性が劣る」との評価「×」であった。

#### 比較例 4

参考例 4 を用いた以外は比較例 2 と同様に処理した。得られた皮革様シートは極細纖維同士が絡合しており、マーチンデール摩耗試験の結果も、摩耗減量 2 mg、毛玉 0 個であった。そして、表面品位も優れていたが、  
10 ストレッチ性は表 2 に示すように、「ストレッチ性が劣る」との評価「×」であった。

#### 実施例 7

実施例 1において、ウォータージェットパンチ処理を行った後に、エマルジョンポリウレタン（日華化学（株）製“エバファノール A P C - 5 5 ”）とマイグレーション防止剤（日華化学（株）製“ネオステッカー N ”）と水からなる分散液を、エマルジョンポリウレタンの固形分が 3 %となるように含浸し、150℃、10 分で熱処理した。次いで、実施例 3 同様に起毛、染色して立毛調人工皮革を得た。

得られたものは、極細纖維同士が絡合しており、マーチンデール摩耗試験の結果も、摩耗減量 2 mg、毛玉 0 個であった。しかし、やや堅い風合いであり、ストレッチ性は表 2 に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であったものの、実施例 1 と比較すると劣るものであった。

#### 実施例 8

参考例 1 で得た高捲縮性ポリエステル系複合纖維（撚りは無し）を用いて平織の織物を作製した後、常法により 98℃ でリラックス処理を施してストレッチ性織編物を作製した。次いで、参考例 5 で得られた不織布を片

面のみに積層し、0.1 mmの孔径で、0.6 mm間隔のノズルヘッドからなるウォータージェットパンチマシンにて、1 m／分の処理速度で、不織布側から5 MPa、10 MPa、20 MPaの圧力で処理し、次いで裏面（織物面）から10 MPa、20 MPaの圧力で処理した。その後、サンドペーパーによって起毛処理を施し、分散染料を用いて液流染色機によって120℃、45分で染色を行った。得られた不織布を、柔軟剤（アミノ変性シリコーンエマルジョン“アルダックAN980SF”一方社株式会社製）と微粒子（コロイダルシリカ“スノーテックス20L”日産化学工業株式会社製、平均粒径0.04～0.05 μm：BET法）を含む水溶液に浸漬し、コロイダルシリカが0.3%となるように絞った後、ブラッシングしながら100℃で乾燥させた。

得られた立毛調の皮革様シートはいずれも極細纖維同士が絡合しており、実施例1で得られたものより柔軟な風合いを有しており、タテ方向とヨコ方向のいずれにもストレッチ性に優れ、表2に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であった。

また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量5 mg、毛玉0個であった。さらに、不織布面は優れた外観品位を有し、ライティングエフェクト特性に優れ、なめらかなタッチであった。

#### 実施例9

ウォータージェットパンチマシンにて裏側に参考例10で得られた抄造ウェブを積層した以外は実施例8と同様に処理して皮革様シート状物を得た。

得られた立毛調の皮革様シートは、いずれも極細纖維同士が絡合しており、実施例1で得られたものより柔軟な風合いを有しており、タテ方向とヨコ方向のいずれにもストレッチ性に優れ、表2に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量7 mg、毛玉0個であった。さらに、不織

布面は優れた外観品位を有し、ライティングエフェクト特性に優れ、なめらかなタッチであった。

#### 実施例 10

参考例 5 で得られた纖維（撚りは無し）を用いた以外は実施例 9 と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られた立毛調の皮革様シートはいずれも極細纖維同士が絡合しており、実施例 1 で得られたものよりソフトであり、タテ方向とヨコ方向のいずれにもストレッチ性に優れ、表 2 に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であった。

また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量 4 mg、毛玉 0 個であった。さらに、不織布面は実施例 9 で得られたものよりも平滑性に優れ、良好な外観品位を有し、ライティングエフェクト特性に優れ、なめらかなタッチであった。

#### 実施例 11

参考例 6 で得られた纖維（撚り無し）を用いた以外は実施例 9 と同様に処理して皮革様シート状物を得た。

得られた立毛調の皮革様シートはいずれも極細纖維同士が絡合しており、実施例 1 で得られたものよりソフトであり、タテ方向とヨコ方向のいずれにもストレッチ性に優れ、表 2 に示すように、「ストレッチ性が優れている」との評価「○」であった。

また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量 6 mg、毛玉 0 個であった。さらに、不織布面は実施例 9 で得られたものよりも平滑性に優れ、良好な外観品位を有し、ライティングエフェクト特性に優れ、なめらかなタッチであった。

[表 2 ]

	伸長率 (%)		伸長回復率 (%)		評価
	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	
実施例 1	18	26	92	87	○
実施例 2	15	25	91	86	○
実施例 3	8	12	92	88	○
実施例 4	13	20	92	90	○
実施例 5	16	25	93	90	○
実施例 6	18	27	91	85	○
比較例 1	5	7	92	90	△
比較例 2	3	4	93	91	×
比較例 3	2	4	93	92	×
比較例 4	3	3	91	90	×
実施例 7	14	23	95	92	○
実施例 8	20	29	94	89	○
実施例 9	18	25	95	90	○
実施例 10	17	24	93	90	○
実施例 11	18	25	93	91	○

### 産業上の利用可能性

本発明は、ストレッチ性に優れ、着用感や成形性に優れた皮革様シート状物に関するものであり、本発明は、人造皮革の製造産業で利用することができる。

特に、本発明の皮革様シート状物は、その特徴を利用して、ストレッチ性に優れた良好な着用感を持つ衣類を製造することができる。例えば、スラックス、ジャケットなどの外衣としてすばらしい着心地の衣類を提供できる。従って、アパレル産業、繊維産業などで利用できる。

また、その良好なストレッチ性から、椅子・ソファやカーシートなどの外側地をなす生地として良好に使用することができる。そのような立体的な形状を平面状のシートで作るためには、立体成型という手法を探る際に、ある程度、生地が伸びないと所望どおりの成型ができないからであり、本発明にかかる皮革様シート状物は立体成型に良好に耐えうるものである。従って、そのような立体成型を行う産業、家具産業などで利用できる。

## 請求の範囲

1. 織編物と、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維とが交絡一体化してなる皮革様シート状物であり、少なくとも一方の面が実質的に前記極細纖維で構成され、かつ前記織編物を構成する纖維が、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、あるいは、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した芯鞘構造を形成している偏心芯鞘型複合纖維であり、該織編物を構成する纖維糸の撚係数が20000以下のものであることを特徴とする皮革様シート状物。

$$\text{撚係数 } K = T \times D^{0.5}$$

ここで、T：糸長さ1m当たりの撚数（回）

D：糸の纖度（デシテックス）

2. 高分子弾性体が5重量%未満含まれてなることを特徴とする請求項1に記載の皮革様シート状物。

3. 実質的に纖維素材からなり、実質的に高分子弾性体を含まないことを特徴とする請求項1に記載の皮革様シート状物。

4. 極細纖維同士が絡合してなり、かつ纖維長が10～100mmの極細短纖維を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の皮革様シート状物。

5. マーチンデール法における摩耗試験において、表面を20000回摩耗したときの摩耗減量が20mg以下であり、かつ毛玉の数が5個以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の皮革様シート状物。

6. 2種類のポリエステル系重合体が、いずれもポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルであることを特徴とする請求項1～

5 のいずれかに記載の皮革様シート状物。

7. 2種類のポリエステル系重合体が、一方がポリエチレンテレフタレートを主体としてなるポリエステルであり、他方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなるポリエステルからなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の皮革様シート状物。

8. 2種類のポリエステル系重合体からなる複合纖維が、纖維断面における複合界面の曲率半径Rが下式の範囲のものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の皮革様シート状物。

$$\text{曲率半径 } R \text{ } (\mu\text{m}) \geq 10 d^{0.5}$$

ここで、d：単纖維纖度（デシテックス）

9. 2種類のポリエステル系重合体からなる複合纖維が、纖維横断面が短軸方向に複合界面を有する扁平形状であるとともに、該横断面の長軸／短軸の比で表される扁平度が1.3～6の範囲のものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の皮革様シート状物。

10. 2種類のポリエステル系重合体からなる複合纖維が、仮撚による捲縮を有するものであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の皮革様シート状物。

11. 織編物を構成する纖維糸の撚数Tが0～3000回/mであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の皮革様シート状物。

12. 該極細纖維が、ポリエステル極細纖維であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の皮革様シート状物。

13. 表面の少なくとも一方が起毛されてなることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の皮革様シート状物。

14. 少なくとも1方向の伸長率が10～50%であり、かつその伸長回復率が75～100%であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の皮革様シート状物。

15. タテ方向の伸長率が5～30%であり、かつヨコ方向の伸長率が1

0～50%であり、かつタテ方向よりヨコ方向の伸長率が大きいことを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の皮革様シート状物。

16. タテ方向およびヨコ方向の伸長回復率が75～100%であることを特徴とする請求項15に記載の皮革様シート状物。

5 17. 微粒子が含まれてなることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の皮革様シート状物。

18. 微粒子の粒径が0.001～30μmであることを特徴とする請求項17に記載の皮革様シート状物。

19. 0.0001～0.5デシテックスの極細纖維と、2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、または、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した偏心芯鞘型の複合纖維であって、かつ前記2種類以上のポリエステル系重合体のうち、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される複合纖維からなる織編物とを、交絡一体化させ、次いで収縮処理を行うことを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

20. 2種類以上のポリエステル系重合体が纖維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合纖維、または、2種類以上のポリエステル系重合体が偏心した偏心芯鞘型の複合纖維であって、かつ前記2種類以上のポリエステル系重合体のうち、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される複合纖維からなる織編物を収縮処理した後に、0.0001～0.5デシテックスの極細纖維からなる不織布と該織編物とを、交絡一体化させることを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

25 21. 複合纖維が、収縮応力の極大を示す温度が110～200℃であり、かつ、収縮応力の極大値が0.15～0.50cN/dtex、収縮処理後の伸縮伸長率が30～250%のものであることを特徴とする請求項1

9 または 20 記載の皮革様シート状物の製造方法。

22. 極細纖維と織編物を交絡一体化させるに際して、高速流体を用いた高速流体パンチング処理によって交絡一体化を行うことを特徴とする請求項 19～21 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

5 23. 極細纖維と織編物を交絡一体化させるに際して、ニードルパンチング法にて、目付  $10 \sim 350 \text{ g/m}^2$  である 0.0001～0.5 デシテックスの極細纖維からなる不織布を製造し、次いで、該不織布に前記織編物を積層させ、高速流体を用いた高速流体パンチング処理によって交絡一体化を行うことを特徴とする請求項 19～22 のいずれかに記載の皮革様  
10 シート状物の製造方法。

24. 極細纖維と織編物を交絡一体化させるに際して、0.0001～0.5 デシテックスの極細纖維を発生可能な極細纖維発生型纖維をニードルパンチング法により絡合させて不織布とした後、極細纖維を発生させて目付  
15  $10 \sim 350 \text{ g/m}^2$  である極細纖維不織布とし、次いで、該不織布に織編物を積層させて、10 MPa 以上の圧力で高速流体パンチング処理によって交絡一体化させることを特徴とする請求項 19～23 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

20 25. 高速流体処理を、流体噴射孔の直径が 0.06～0.15 mm である流体噴射ノズルを用いて行うことを特徴とする請求項 22～24 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

26. 極細纖維発生型纖維が、海島型複合纖維であることを特徴とする請求項 24 または 25 記載の皮革様シート状物の製造方法。

27. 収縮処理が、少なくとも一方向に長さ収縮率で 5～50% 収縮させることを特徴とする請求項 19～26 のいずれかに記載の皮革様シート状  
25 物の製造方法。

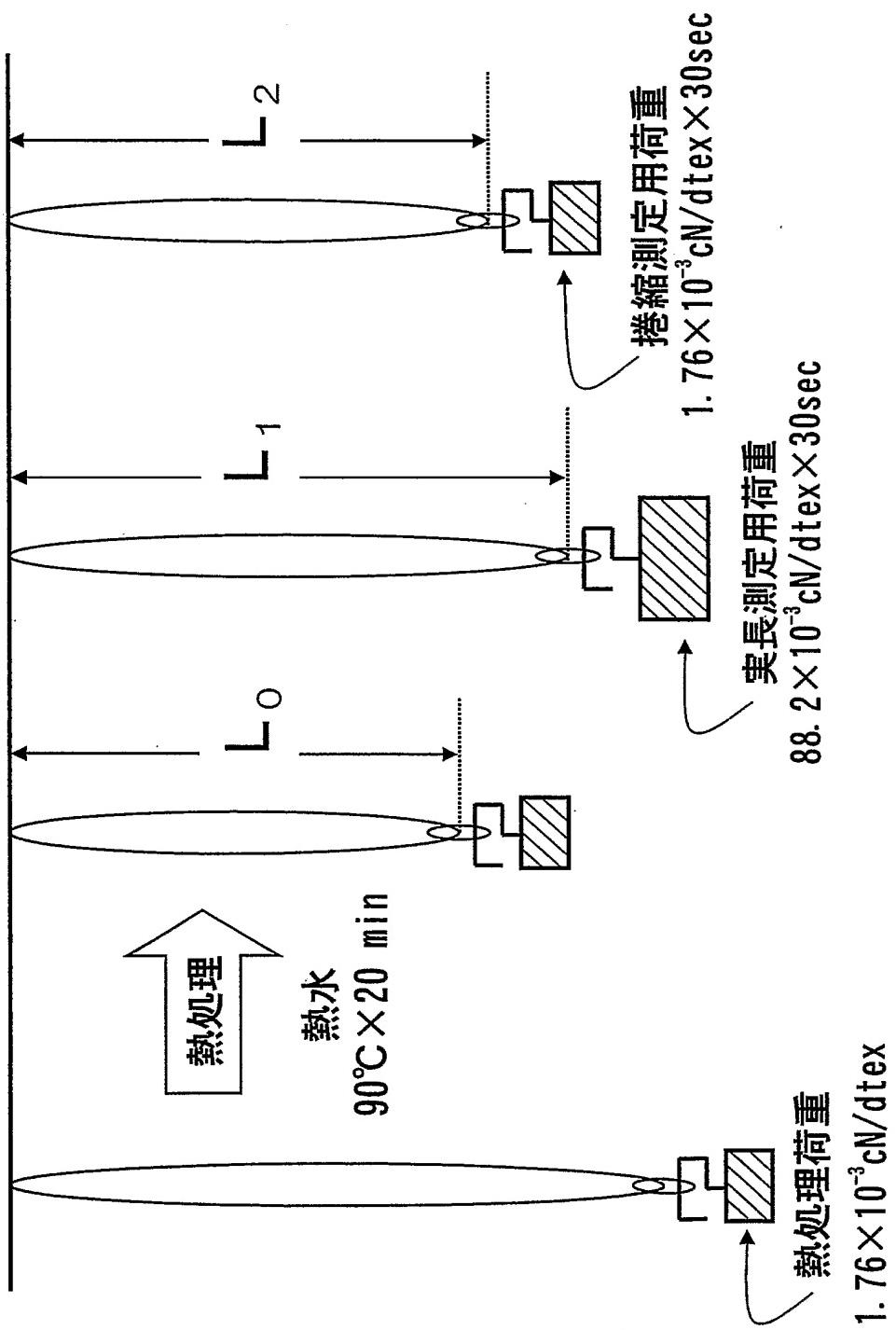
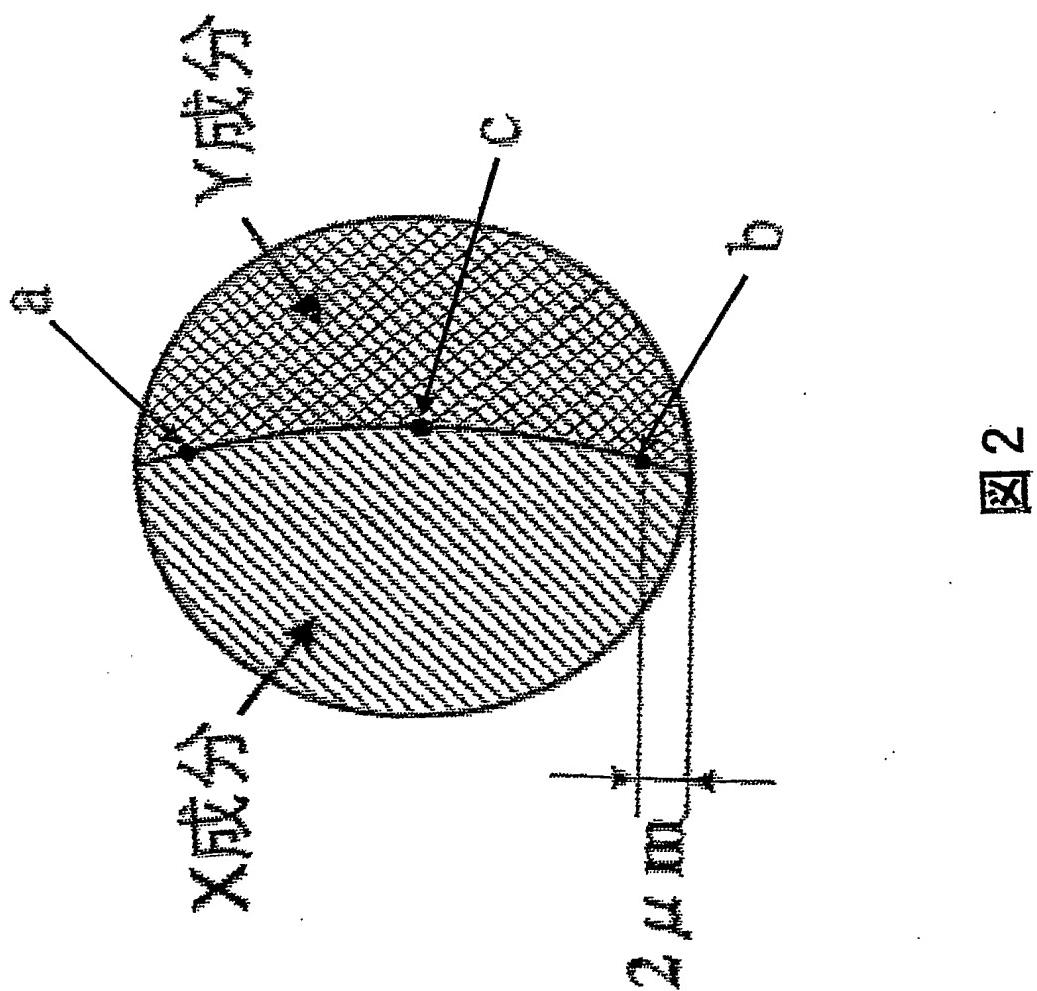
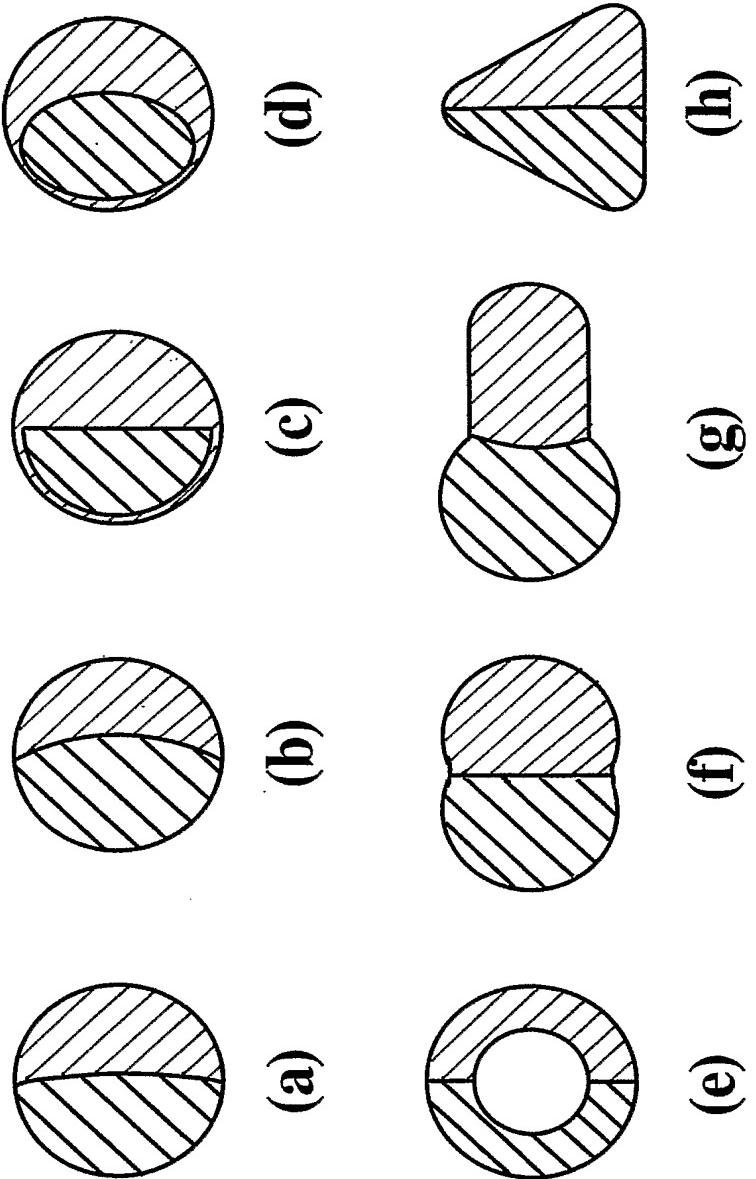


図 1



3  
☒

高粘度成分 低粘度成分

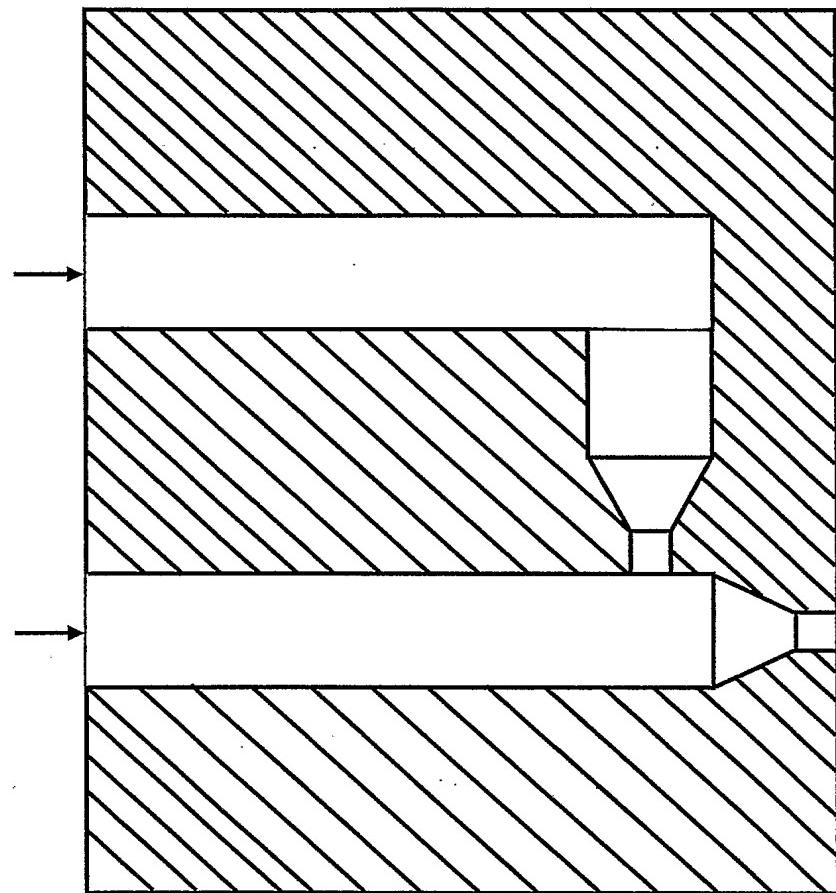


図 4

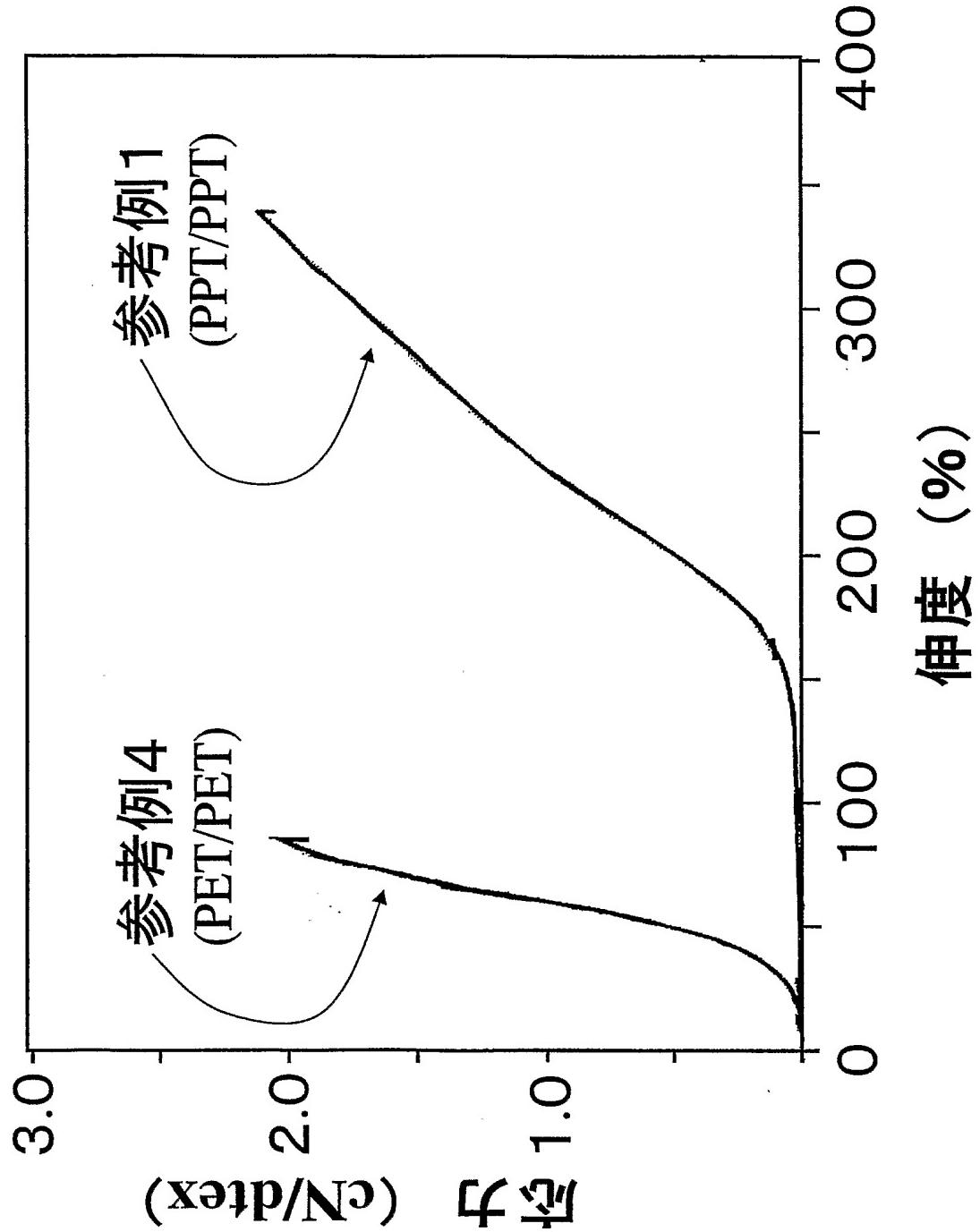
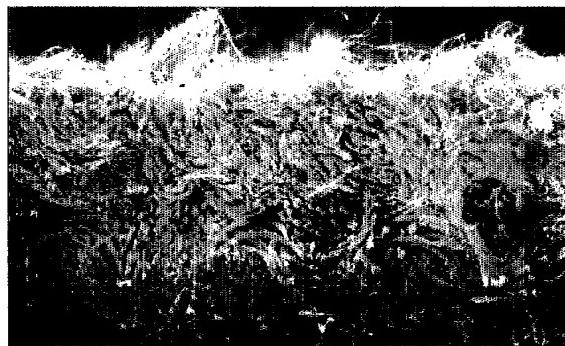


図 5

図 6



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/002521

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> D06N3/00, D01F8/14, D02G3/26, D03D15/00, 15/08, D04H1/54,  
D06C11/00, D06M15/564//D06M13/08, 23/00, 101:32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D06N3/00, D01F8/14, D02G3/26, D03D15/00, 15/08, D04H1/54,  
D06C11/00, D06M15/564//D06M13/08, 23/00, 101:32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-269751 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Full text (Family: none)	1-27
A	JP 5-339863 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Full text (Family: none)	1-27
A	JP 5-45714 B2 (Kuraray Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Full text (Family: none)	1-27

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 June, 2005 (07.06.05)

Date of mailing of the international search report  
28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> D06N3/00, D01F8/14, D02G3/26, D03D15/00, 15/08, D04H1/54, D06C11/00, D06M15/564 // D06M13/08, 23/00, 101:32

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> D06N3/00, D01F8/14, D02G3/26, D03D15/00, 15/08, D04H1/54, D06C11/00, D06M15/564 // D06M13/08, 23/00, 101:32

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-269751 A (旭化成工業株式会社) 1999. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	J P 5-339863 A (株式会社クラレ) 1993. 12. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	J P 5-45714 B2 (株式会社クラレ) 1993. 07. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-27

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

07. 06. 2005

## 国際調査報告の発送日

28. 6. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐野 健治

4S 7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3474